

Rec'd PCT/PTO 06 JUL 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JP2004/600116

09.1.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 6月11日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-166056

[ST. 10/C]: [JP2003-166056]

出 願 人  
Applicant(s): 住友特殊金属株式会社

REC'D 27 FEB 2004

WIPO

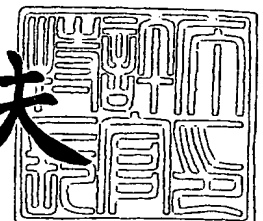
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3009035

【書類名】 特許願

【整理番号】 03P119SM

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01F 1/053

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川 2 丁目 1 5 番 1 7 号 住友特殊  
金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 吉村 公志

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川 2 丁目 1 5 番 1 7 号 住友特殊  
金属株式会社 山崎製作所内

【氏名】 大島 一英

【特許出願人】

【識別番号】 000183417

【氏名又は名称】 住友特殊金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100087745

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 善廣

【選任した代理人】

【識別番号】 100098545

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 伸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100106611

【弁理士】

【氏名又は名称】 辻田 幸史

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 070140

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐酸化性希土類系磁石粉末およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 希土類系磁石粉末の表面に形成された 1 層以上の被膜を介して最表面に顔料を主たる構成成分とする被着層を有してなることを特徴とする耐酸化性希土類系磁石粉末。

【請求項 2】 顔料が有機顔料であることを特徴とする請求項 1 記載の耐酸化性希土類系磁石粉末。

【請求項 3】 有機顔料がインダンスレン系顔料またはフタロシアニン系顔料であることを特徴とする請求項 2 記載の耐酸化性希土類系磁石粉末。

【請求項 4】 顔料の平均粒径（長径）が  $0.01\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の耐酸化性希土類系磁石粉末。

【請求項 5】 希土類系磁石粉末の表面に形成された被膜が無機リン酸化合物被膜であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の耐酸化性希土類系磁石粉末。

【請求項 6】 希土類系磁石粉末の平均粒径（長径）が  $200\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の耐酸化性希土類系磁石粉末。

【請求項 7】 希土類系磁石粉末が HDDR 磁石粉末であることを特徴とする請求項 6 記載の耐酸化性希土類系磁石粉末。

【請求項 8】 表面に 1 層以上の被膜を形成した希土類系磁石粉末と顔料含有処理液を混合した後、顔料含有処理液が最表面に付着した希土類系磁石粉末を乾燥することを特徴とする請求項 1 記載の耐酸化性希土類系磁石粉末の製造方法。

【請求項 9】 表面に 1 層以上の被膜を形成した希土類系磁石粉末と顔料含有処理液を混合した後、濾過を行って顔料含有処理液が最表面に付着した希土類系磁石粉末を取得することを特徴とする請求項 8 記載の製造方法。

【請求項 10】 顔料含有処理液中における顔料の含有量が 5 重量%～33 重量%であることを特徴とする請求項 8 または 9 記載の製造方法。

【請求項 11】 顔料含有処理液が有機分散媒を含有してなることを特徴とす

る請求項 8 乃至 10 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 12】 請求項 1 記載の耐酸化性希土類系磁石粉末と樹脂バインダとからなることを特徴とする希土類系ボンド磁石用コンパウンド。

【請求項 13】 請求項 12 記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンドを用いて所定形状に成形されてなることを特徴とする希土類系ボンド磁石。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐酸化性に優れるとともに高い磁気特性を示す希土類系ボンド磁石を製造するために有用な、耐酸化性希土類系磁石粉末およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

Nd-Fe-B 系磁石粉末に代表される R-Fe-B 系磁石粉末（R：希土類元素）などの希土類系磁石粉末を、バインダとして熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂などを用いて所定形状に成形することで製造される希土類系ボンド磁石は、樹脂バインダを含有しているために希土類系焼結磁石に比較すれば磁気特性が低くなるものの、フェライト磁石などに比べればなお十分に高い磁気特性を有しており、また、複雑形状や薄肉形状の磁石やラジアル異方性磁石を容易に得ることができるといった希土類系焼結磁石にはない特徴を持っている。従って、希土類系ボンド磁石は、特にスピンドルモータやステッピングモータなどの小型モータに多く用いられ、近年、その需要が増加している。

希土類系磁石粉末は高い磁気特性を有するが、RやFeが組成の大半を占めることから腐食や酸化を起しやすいという問題がある。そのため、希土類系ボンド磁石の製造においては、まず、希土類系磁石粉末を、溶解もしくは熔融（軟化）させた樹脂バインダと混合して磁石粉末の表面が樹脂バインダで被覆されたコンパウンドと呼ばれる粉末顆粒状原料を調製した後、このコンパウンドを射出成形や圧縮成形や押出成形し、用いる樹脂バインダが熱硬化性樹脂である場合にはさらに加熱して樹脂バインダを硬化させることで所定形状に成形して製品化される

。しかしながら、このようにして製品化された希土類系ボンド磁石であっても、その表面に希土類系磁石粉末が露出していると、わずかな酸やアルカリや水分などの存在によって磁石粉末が腐食して錆が発生したり、100℃程度の大気中でも酸化が進行したりするので、例えば部品組み込み後に磁気特性の劣化やばらつきを招くことがある。また、樹脂バインダとして汎用されているエポキシ樹脂やナイロン樹脂などは水分や酸素の透過性を有する。従って、これらの樹脂を樹脂バインダに用いた希土類系ボンド磁石においては、樹脂を透過した水分や酸素で希土類系磁石粉末が腐食したり酸化したりする可能性があることを否定できない。さらに、希土類系磁石粉末が腐食や酸化を起しやすいことに鑑みれば、射出成形を行う場合には混練成形時の温度条件に配慮する必要があるし、圧縮成形を行う場合には成形後の硬化処理を不活性ガス雰囲気中や真空中で行う必要がある。

#### 【0003】

以上のような問題を解消すべく、例えば、下記の特許文献1において、希土類系磁石粉末の表面に、無機リン酸化合物被膜（リンを構成成分とする被膜）を形成する方法が提案されている。この方法は、比較的低コストで高効率に希土類系磁石粉末に耐酸化性を付与することができることから、耐酸化性に優れるとともに高い磁気特性を示す希土類系ボンド磁石を製造することができる方法として期待されるものである。しかしながら、その効果は満足できるに足るものではない。

#### 【0004】

##### 【特許文献1】

特開平7-278602号公報

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、耐酸化性に優れるとともに高い磁気特性を示す希土類系ボンド磁石を製造するために有用な、耐酸化性希土類系磁石粉末およびその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

上記の技術背景に基づいてなされた本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請

請求項 1 記載の通り、希土類系磁石粉末の表面に形成された 1 層以上の被膜を介して最表面に顔料を主たる構成成分とする被着層を有してなることを特徴とする。

また、請求項 2 記載の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求項 1 記載の耐酸化性希土類系磁石粉末において、顔料が有機顔料であることを特徴とする。

また、請求項 3 記載の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求項 2 記載の耐酸化性希土類系磁石粉末において、有機顔料がインダンスレン系顔料またはフタロシアニン系顔料であることを特徴とする。

また、請求項 4 記載の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の耐酸化性希土類系磁石粉末において、顔料の平均粒径（長径）が  $0.1\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$  であることを特徴とする。

また、請求項 5 記載の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の耐酸化性希土類系磁石粉末において、希土類系磁石粉末の表面に形成された被膜が無機燐酸化合物被膜であることを特徴とする。

また、請求項 6 記載の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の耐酸化性希土類系磁石粉末において、希土類系磁石粉末の平均粒径（長径）が  $200\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする。

また、請求項 7 記載の耐酸化性希土類系磁石粉末は、請求項 6 記載の耐酸化性希土類系磁石粉末において、希土類系磁石粉末が HDDR 磁石粉末であることを特徴とする。

また、本発明の請求項 1 記載の耐酸化性希土類系磁石粉末の製造方法は、請求項 8 記載の通り、表面に 1 層以上の被膜を形成した希土類系磁石粉末と顔料含有処理液を混合した後、顔料含有処理液が最表面に付着した希土類系磁石粉末を乾燥することを特徴とする。

また、請求項 9 記載の製造方法は、請求項 8 記載の製造方法において、表面に 1 層以上の被膜を形成した希土類系磁石粉末と顔料含有処理液を混合した後、濾過を行って顔料含有処理液が最表面に付着した希土類系磁石粉末を取得することを特徴とする。

また、請求項 10 記載の製造方法は、請求項 8 または 9 記載の製造方法において、顔料含有処理液中における顔料の含有量が 5 重量%～33 重量%であること

を特徴とする。

また、請求項 11 記載の製造方法は、請求項 8 乃至 10 のいずれかに記載の製造方法において、顔料含有処理液が有機分散媒を含有してなることを特徴とする。

また、本発明の希土類系ボンド磁石用コンパウンドは、請求項 12 記載の通り、請求項 1 記載の耐酸化性希土類系磁石粉末と樹脂バインダとからなることを特徴とする。

また、本発明の希土類系ボンド磁石は、請求項 13 記載の通り、請求項 12 記載の希土類系ボンド磁石用コンパウンドを用いて所定形状に成形されてなることを特徴とする。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末は、例えば、表面に 1 層以上の被膜を形成した希土類系磁石粉末と顔料含有処理液を混合した後、顔料含有処理液が最表面に付着した希土類系磁石粉末を乾燥することにより製造することができる。

#### 【0008】

表面に 1 層以上の被膜を形成した希土類系磁石粉末としては、表面に耐酸化性被膜である無機リン酸化合物被膜を形成した希土類系磁石粉末などが挙げられる。このような磁石粉末は、上記の特許文献 1 に記載の方法の他、自体公知のリン酸処理やリン酸塩処理などによっても製造することができる。なお、希土類系磁石粉末の表面に形成する被膜は、無機リン酸化合物被膜に限定されるものではなく、アルミニウム被膜や亜鉛被膜などの金属被膜、ポリイミド被膜などの樹脂被膜といった自体公知の耐酸化性被膜であってもよい。また、複数の被膜からなる積層被膜であってもよい。

#### 【0009】

顔料含有処理液の調製方法としては、例えば、アンモニアなどで pH を 6.5 ～ 9.0 に調整した弱アルカリ性水に顔料を分散させる方法が挙げられる。処理液の pH を 6.5 ～ 9.0 に調整するのは、処理液による希土類系磁石粉末の腐食を防止するためである。処理液の粘度は、良好な取扱性を確保するといった観



点から、2 c P ~ 50 c P が望ましい。なお、顔料含有処理液は、エチルアルコールやイソプロピルアルコールなどの有機溶媒に顔料を分散させたものであってもよい。

#### 【0010】

顔料としては、有機顔料と無機顔料のいずれの顔料も用いることができる。有機顔料としては、インダンスレン系顔料やフタロシアニン系顔料の他、アゾ系、キナクリドン系、アントラキノ系、ジオキサジン系、インジゴ系、チオインジゴ系、ペリノン系、ペリレン系、イソインドレン系、アゾメチンアゾ系、ジケトピロロピロール系の顔料などが挙げられる。顔料として有機顔料を用いた場合、有機顔料を主たる構成成分とする被着層を最表面に有してなる希土類系磁石粉末は、樹脂バインダとからなる希土類系ボンド磁石用コンパウンドに適度の粘弾性と優れた流動性を付与するとともに、被着層を構成する有機顔料が圧縮成形時に受ける応力を吸収して緩和するので磁石粉末の破碎が起こって新生破面が生成するといったことが起きにくくなる点において都合がよい。また、有機顔料の種類によっては、ボンド磁石に高抵抗性を付与することができることが期待される。中でも、インダンスレン系顔料やフタロシアニン系顔料は、耐食性や耐熱性に優れるので、これらは好適な有機顔料であるといえる。

無機顔料としては、カーボンブラック、二酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム、酸化亜鉛、アルミナ、硫化亜鉛、タルク、マイカ、炭酸カルシウムなどが挙げられる。顔料として無機顔料を用いた場合、希土類系磁石粉末の最表面に形成された無機顔料を主たる構成成分とする被着層は、酸素や水蒸気などの非透過性に優れることから、磁石粉末にとりわけ優れた耐酸化性を付与することができる点において都合がよい。好適な無機顔料としては、カーボンブラックが挙げられる。

#### 【0011】

顔料の平均粒径（長径）は、顔料含有処理液中における顔料の均一分散性を確保するといった観点から、0.01  $\mu\text{m}$  ~ 0.5  $\mu\text{m}$  が望ましい。平均粒径が0.01  $\mu\text{m}$  未満であると、その製造が困難であるとともに処理液中で凝集しやすくなって取扱性に劣る一方、平均粒径が0.5  $\mu\text{m}$  を超えると、処理液中における比重が大きくなってしまって沈降してしまう恐れがある。

## 【0012】

処理液中における顔料の含有量は、5重量%～33重量%が望ましい。含有量が5重量%未満であると、十分な量の顔料からなる被着層が希土類系磁石粉末の最表面に形成されず、優れた耐酸化性を磁石粉末に付与することができなくなる恐れがある一方、含有量が33重量%を超えると、処理液中で顔料が凝集や沈降してしまい、その分散性が悪化する恐れがあるからである。なお、処理液中における顔料の含有量は、より望ましくは10重量%～30重量%である。

## 【0013】

顔料含有処理液には有機分散媒を添加することが望ましい。有機分散媒は、処理液中での顔料の凝集や沈降を抑制する目的で使用されるものである。有機分散媒としては、アニオン性分散媒（脂肪族系多価カルボン酸、ポリエーテルポリエステルカルボン酸塩、高分子ポリエステル酸ポリアミン塩、高分子量ポリカルボン酸長鎖アミン塩など）、非イオン性分散媒（ポリオキシエチレンアルキルエーテルやソルビタンエステルなどのカルボン酸塩やスルホン酸塩やアンモニウム塩など）、高分子分散媒（水溶性エポキシのカルボン酸塩やスルホン酸塩やアンモニウム塩など、スチレンーアクリル酸共重合物、ニカワなど）が、上記の目的の観点から、また、顔料との親和性やコストの観点などから好適に用いられる。

## 【0014】

処理液中への有機分散媒の添加量は、9重量%～24重量%が望ましい。添加量が9重量%未満であると、顔料の分散性が低下する恐れがある一方、24重量%を超えると、処理液の粘性が高くなりすぎて取扱性に劣る恐れがあるからである。

## 【0015】

本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末は、例えば、以上のようにして調製された顔料含有処理液に、表面に1層以上の被膜を形成した希土類系磁石粉末を浸漬して混合攪拌した後、顔料含有処理液が最表面に付着した希土類系磁石粉末を濾取してからこれを乾燥して製造することができる。表面に1層以上の被膜を形成した希土類系磁石粉末を顔料含有処理液に浸漬して混合攪拌する時間は、磁石粉末

量などにも依存するが、概ね1分～20分である。顔料含有処理液が最表面に付着した希土類系磁石粉末を濾取する際、減圧濾過や加圧濾過を行えば、被膜の表面に顔料をより強固に吸着せしめることができる。磁気特性の劣化を招くことなく希土類系磁石粉末に耐酸化性を付与するためには、乾燥は、自然乾燥または不活性ガス（窒素ガスやアルゴンガスなど）雰囲気中や真空中80℃～120℃加熱乾燥が望ましい。加熱乾燥を採用する場合の乾燥時間は、磁石粉末量などにも依存するが、概ね20分～2時間である。濾取した顔料含有処理液が最表面に付着した希土類系磁石粉末が凝集塊となっている場合には予め解砕してから乾燥することが望ましい。なお、顔料含有処理液が最表面に付着した希土類系磁石粉末の取得は、表面に1層以上の被膜を形成した希土類系磁石粉末に顔料含有処理液を噴霧することで行ってもよい。

#### 【0016】

以上のようにして希土類系磁石粉末の最表面に形成された顔料を主たる構成成分とする被着層は、ナノメートルオーダーの顔料微粒子が分子間力で被膜の表面に吸着して形成されたものであり、その下層に形成された被膜の耐酸化性作用が十分でない場合であっても、その耐酸化性作用を効果的に補填や増強する。従って、本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末を用いれば、耐酸化性に優れるとともに高い磁気特性を示す希土類系ボンド磁石を製造することができる。

さらに、本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末を用いて製造された希土類系ボンド磁石が耐酸化性に優れるのは、磁石粉末が耐酸化性に優れることによるだけでなく、通常、ボンド磁石の成形時においては、磁石粉末の流れ性不足に起因して成形圧力により磁石粉末が割れたりすることがあるが、本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末を用いた場合には、磁石粉末の最表面に形成された被着層を構成する顔料粒子が、ボンド磁石の成形時における磁石粉末の流れ性を改善する潤滑作用を発揮することで、成形圧力による磁石粉末の割れなどが抑制されていることにもよると推測される。

#### 【0017】

本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末は、自体公知の方法によって樹脂バインダとともに希土類系ボンド磁石用コンパウンドとされる。樹脂バインダとしては、

エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂などの熱硬化性樹脂、ポリアミド（ナイロン66やナイロン6やナイロン12など）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイドなどの熱可塑性樹脂、ゴムやエストラマ、これらの変性体や共重合体や混合物（例えば、熱硬化性樹脂（エポキシ樹脂など）に熱可塑性樹脂の粉末を分散させたもの：F.Yamashita, Applications of Rare-Earth Magnets to the Small motor industry, pp.100-111, Proceedings of the seventeenth international workshop, Rare Earth Magnets and Their Applications, August 18-22, 2002, Newark, Delaware, USA, Edited by G.C. Hadjipanayis and M.J.Bonder, Rinton Pressを参照）などを用いることができる。コンパウンドにおける耐酸化性希土類系磁石粉末に対する樹脂バインダの配合割合は、3重量%を上限とすることが望ましい。コンパウンドを得る際には、カップリング剤や潤滑剤や硬化剤などの添加剤を通常用いられる添加量にて添加してもよい。

#### 【0018】

本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末を用いた希土類系ボンド磁石は、以上のようにして調製された希土類系ボンド磁石用コンパウンドを圧縮成形や射出成形や押出成形などにより所定形状に成形して製品化される。例えば、圧縮成形を行う場合、圧縮成形方法は、一般的に行われる圧縮成形方法の他、圧縮成形と圧延成形を組み合わせた成形方法（例えば、前出のF.Yamashita, Applications of Rare-Earth Magnets to the Small motor industry, pp.100-111, Proceedings of the seventeenth international workshop, Rare Earth Magnets and Their Applications, August 18-22, 2002, Newark, Delaware, USA, Edited by G.C. Hadjipanayis and M.J.Bonder, Rinton Pressを参照）などを含む。

#### 【0019】

希土類系ボンド磁石用コンパウンドを圧縮成形することにより、磁石粉末の最表面に形成された被着層を構成する顔料が磁石粉末の粒子と粒子の間に押しやられて充填されることで、ボンド磁石の表面や内部における空孔部の発生を軽減することができる。コンパウンドの圧縮成形は、0.1 GPa～1 GPaの圧力で加圧して行うことが望ましく、0.3 GPa～0.6 GPaの圧力で加圧して行

うことがより望ましい。圧力が0.1 GPa未満であると、圧力が小さすぎてボンド磁石の高密度化を十分に図ることができないことに起因して空孔部の発生を効果的に軽減することができない恐れがある一方、圧力が1 GPaを越えると、圧力が大きすぎて磁石粉末の破碎が起って新生破面が生成したりする恐れがあるからである。成形温度は、樹脂バインダの種類にも依存するが、通常、室温(20℃)～120℃である。磁石粉末の粒子相互間や磁石粉末の粒子と樹脂バインダとの間の摩擦を低減させて高密度なボンド磁石とするため、また、磁石粉末の最表面に形成された被着層を構成する顔料の流動性を高めて顔料が磁石粉末の粒子と粒子の間に円滑に押しやられて充填されやすくするためには、成形温度は80℃～100℃とすることが望ましい。

#### 【0020】

樹脂バインダとして熱硬化性樹脂を用いた場合、最後に、得られた成形体を加熱硬化することで希土類系ボンド磁石とする。成形体の加熱硬化は常法に従って行えばよく、例えば、不活性ガス(窒素ガスやアルゴンガスなど)雰囲気中や真空中140℃～200℃にて1時間～5時間の条件で行えばよい。

#### 【0021】

本発明によれば、平均粒径(長径)が小さい希土類系磁石粉末、例えば、平均粒径が80 μm～100 μm程度の、希土類系磁石合金を水素中で加熱して水素を吸蔵させた後、脱水素処理し、次いで冷却することによって得られる磁氣的異方性のHDDR (Hydrogenation-Disproportionation-Desorption-Recombination) 磁石粉末(特公平6-82575号公報参照)などに対しても、磁気特性の劣化を引き起すことなく優れた耐酸化性を付与することができる。なお、希土類系磁石粉末は、予め、自体公知の方法によって酸洗や脱脂や洗浄などの前処理が施されたものであってもよい。

#### 【0022】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定して解釈されるものではない。なお、以下の実施例は、高周波溶解によって組成: Nd 12.8原子%, Dy 1.0原子%, B 6.3原子%, Co 14.8原子

%, Ga 0.5 原子%, Zr 0.09 原子%, 残部 Fe の鑄塊を作製し、アルゴンガス雰囲気中で  $1100^{\circ}\text{C} \times 24$  時間焼鈍したものを酸素濃度 0.5% 以下のアルゴンガス雰囲気中で粉砕して平均粒径  $100\ \mu\text{m}$  の粉砕粉としてからこれを  $0.15\ \text{MPa}$  の水素ガス加圧雰囲気中で  $870^{\circ}\text{C} \times 3$  時間の水素化熱処理を行い、その後、減圧 ( $1\ \text{kPa}$ ) アルゴンガス流気中で  $850^{\circ}\text{C} \times 1$  時間の脱水素処理を行ってから冷却して製造した HDDR 磁石粉末 (平均結晶粒径  $0.4\ \mu\text{m}$ ) を用いて行った。

### 【0023】

実施例 A:

実験 1: 耐酸化性 HDDR 磁石粉末の製造

燐酸濃度が  $0.09\ \text{mol/L}$  のエチルアルコール溶液  $300\ \text{mL}$  に HDDR 磁石粉末  $100\ \text{g}$  を室温で 3 分間浸漬して混合攪拌した後、処理済磁石粉末を水流アスピレータを用いて 30 秒間減圧濾過を行って濾取し、その後、真空中  $120^{\circ}\text{C}$  で 30 分間加熱乾燥することで HDDR 磁石粉末の表面に無機燐酸化合物被膜を形成した。

顔料として有機顔料である銅フタロシアニン (平均粒径  $0.06\ \mu\text{m}$ ) を 17 重量% と有機分散媒として水溶性エポキシのカルボン酸塩を 15 重量% 含み、アンモニアで pH を 7.2 に調整して水性処理液 (粘度  $17\ \text{cP}$ ) を調製した。

表面に無機燐酸化合物被膜を形成した HDDR 磁石粉末  $50\ \text{g}$  を  $50\ \text{mL}$  の処理液に室温で 3 分間浸漬して混合攪拌した後、処理済磁石粉末を水流アスピレータを用いて 30 秒間減圧濾過を行って濾取し、その後、真空中  $100^{\circ}\text{C}$  で 1 時間加熱乾燥した。得られた凝集塊を乳鉢で解砕することで、無機燐酸化合物被膜を介して銅フタロシアニンを主たる構成成分とする被着層を最表面に有してなる藍色の耐酸化性 HDDR 磁石粉末を製造した。

このようにして製造された耐酸化性 HDDR 磁石粉末  $1\ \text{g}$  に対し、大気中  $150^{\circ}\text{C}$  で 100 時間加熱する加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表 1 に示す。

### 【0024】

実験 2: ボンド磁石の製造とその特性

エポキシ樹脂とフェノール系硬化剤を重量比率で100:3の割合でメチルエチルケトンに溶解して樹脂液を調製した。実験1で製造した耐酸化性HDDR磁石粉末と樹脂液を、耐酸化性HDDR磁石粉末と樹脂液の合計重量に対する樹脂液の重量の比率が3%となるように均一混合した後、メチルエチルケトンを常温で蒸発させて粉末顆粒状の希土類系ボンド磁石用コンパウンドを得た。得られた希土類系ボンド磁石用コンパウンドを、圧縮成形(100℃温間磁場中成形、 $H_{ex} = 0.96 \text{ MA/m}$ 、 $0.6 \text{ GPa}$ )し、得られた成形体を150℃のアルゴンガス雰囲気中で1時間加熱してエポキシ樹脂を硬化させて、寸法が縦12.0mm×横7.6mm×高さ7.4mmで密度が $5.9 \text{ g/cm}^3$ のボンド磁石を製造した。

こうして製造されたボンド磁石に対し、大気中150℃で100時間加熱する加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。また、ボンド磁石に対して着磁を行った後、大気中100℃で500時間加熱する加熱試験と大気中150℃で100時間加熱する加熱試験を行い、それぞれの加熱試験について、試験前に対する試験後における磁束劣化率(不可逆減磁率)を測定した。さらに、大気中150℃で100時間加熱する加熱試験を行ったボンド磁石については再着磁を行い、加熱試験前に対する再着磁後における磁束劣化率(永久減磁率)を測定した。これらの結果を図1と図2と表2に示す。

#### 【0025】

実施例B:

実験1:耐酸化性HDDR磁石粉末の製造

顔料として有機顔料であるインダンスレン(平均粒径 $0.06 \mu\text{m}$ )を17重量%と有機分散媒としてアクリル重合系高分子分散媒を15重量%含んだエチルアルコール処理液(粘度 $30 \text{ cP}$ )を調製した。

この処理液を用いて実施例Aの実験1と同様にして無機リン酸化合物被膜を介してインダンスレンを主たる構成成分とする被着層を最表面に有してなる藍色の耐酸化性HDDR磁石粉末を製造した。こうして製造された耐酸化性HDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表1に示す。

## 【0026】

## 実験2: ボンド磁石の製造とその特性

実験1で製造した耐酸化性HDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図1と図2と表2に示す。

## 【0027】

## 実施例C:

## 実験1: 耐酸化性HDDR磁石粉末の製造

磷酸二水素ナトリウム濃度が0.14mol/Lの水溶液300mLにHDDR磁石粉末100gを室温で3分間浸漬して混合攪拌した後、処理済磁石粉末を水流アスピレータを用いて30秒間減圧濾過を行って濾取し、その後、真空中120℃で30分間加熱乾燥することでHDDR磁石粉末の表面に無機磷酸化合物被膜を形成した。

実施例Aの実験1で用いた処理液と同様の処理液を用いて実施例Aの実験1と同様にして無機磷酸化合物被膜を介して銅フタロシアニンを主たる構成成分とする被着層を最表面に有してなる藍色の耐酸化性HDDR磁石粉末を製造した。こうして製造された耐酸化性HDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表1に示す。

## 【0028】

## 実験2: ボンド磁石の製造とその特性

実験1で製造した耐酸化性HDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図1と図2と表2に示す。

## 【0029】

## 実施例D:

## 実験1: 耐酸化性HDDR磁石粉末の製造

実施例Bの実験1で用いた処理液と同様の処理液を用いて実施例Cの実験1と同様にして無機磷酸化合物被膜を介してインダンスレンを主たる構成成分とする



被着層を最表面に有してなる藍色の耐酸化性HDDR磁石粉末を製造した。こうして製造された耐酸化性HDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0030】

実験2：ボンド磁石の製造とその特性

実験1で製造した耐酸化性HDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図1と図2と表2に示す。

#### 【0031】

比較例1：

何らの表面処理も行っていないHDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表1に示す。また、何らの表面処理も行っていないHDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図1と図2と表2に示す。

#### 【0032】

比較例2：

実施例Aの実験1で製造した表面に無機燐酸化合物被膜を形成したHDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表1に示す。また、このHDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図1と図2と表2に示す。

#### 【0033】

比較例3：

実施例Cの実験1で製造した表面に無機燐酸化合物被膜を形成したHDDR磁石粉末に対し、実施例Aの実験1と同様の加熱試験を行い、試験前に対する試験

後における酸化による重量増加率を測定した。結果を表1に示す。また、このHDDR磁石粉末を用いて実施例Aの実験2と同様にしてボンド磁石を製造した。こうして製造されたボンド磁石に対し、実施例Aの実験2と同様の各種試験を行った。これらの結果を図1と図2と表2に示す。

【0034】

【表1】

耐酸化性HDDR磁石粉末	重量増加率(%)
比較例1(未処理粉末)	0.30
比較例2	0.01
比較例3	0.01
実施例A	0.01
実施例B	0.01
実施例C	0.01
実施例D	0.01

【0035】

【表2】

ボンド磁石	重量増加率(%)	100°C×500時間 磁束劣化率(%)	150°C×100時間 磁束劣化率(%)	再着磁後永久減磁率(%) (酸化による磁束劣化率)
比較例1	0.32	-13.8	-36.6	-7.9
比較例2	0.34	-13.0	-39.1	-9.0
比較例3	0.34	-14.5	-39.4	-9.9
実施例A	0.08	-10.7	-29.5	-4.3
実施例B	0.06	-12.6	-27.9	-3.8
実施例C	0.06	-9.9	-27.9	-3.7
実施例D	0.05	-11.3	-27.3	-3.8

(n=3)

【0036】

表1から明らかなように、実施例A～実施例Dにおいて製造された耐酸化性HDDR磁石粉末、比較例2と比較例3において製造された耐酸化性HDDR磁石粉末は、比較例1の何らの表面処理も行っていないHDDR磁石粉末よりも酸化

による重量増加率が遥かに少なく、これらの磁石粉末は耐酸化性に優れることがわかった。

しかしながら、図1と図2と表2から明らかなように、比較例2と比較例3におけるボンド磁石は、比較例1におけるボンド磁石と同程度に酸化による重量増加率と磁束劣化率が顕著であった。一方、実施例A～実施例Dにおけるボンド磁石は、比較例1におけるボンド磁石よりも酸化による重量増加率も磁束劣化率も少なかった。実施例A～実施例Dにおけるボンド磁石がこのような優れた特性を示すのは、優れた耐酸化性が付与されたHDDR磁石粉末を用いて所定形状に成形されていることに基づくものであるとともに、比較例2と比較例3におけるボンド磁石と異なり、コンパウンド作製時や所定形状に成形する際の圧縮成形時や成形後においても、磁石粉末の割れなどによる表面損傷が抑制されていることで酸化が効果的に阻止されていることに基づくものである。また、実施例A～実施例Dにおけるボンド磁石の表面を走査型電子顕微鏡にて観察すれば、その空孔部がボンド磁石の樹脂バインダで固着した顔料粒子で封孔されていることを確認することができる。このような効果もこれらのボンド磁石が耐酸化性に優れることに寄与していると考えられる。

### 【0037】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、耐酸化性に優れるとともに高い磁気特性を示す希土類系ボンド磁石を製造するために有用な、耐酸化性希土類系磁石粉末およびその製造方法が提供される。

#### 【図面の簡単な説明】

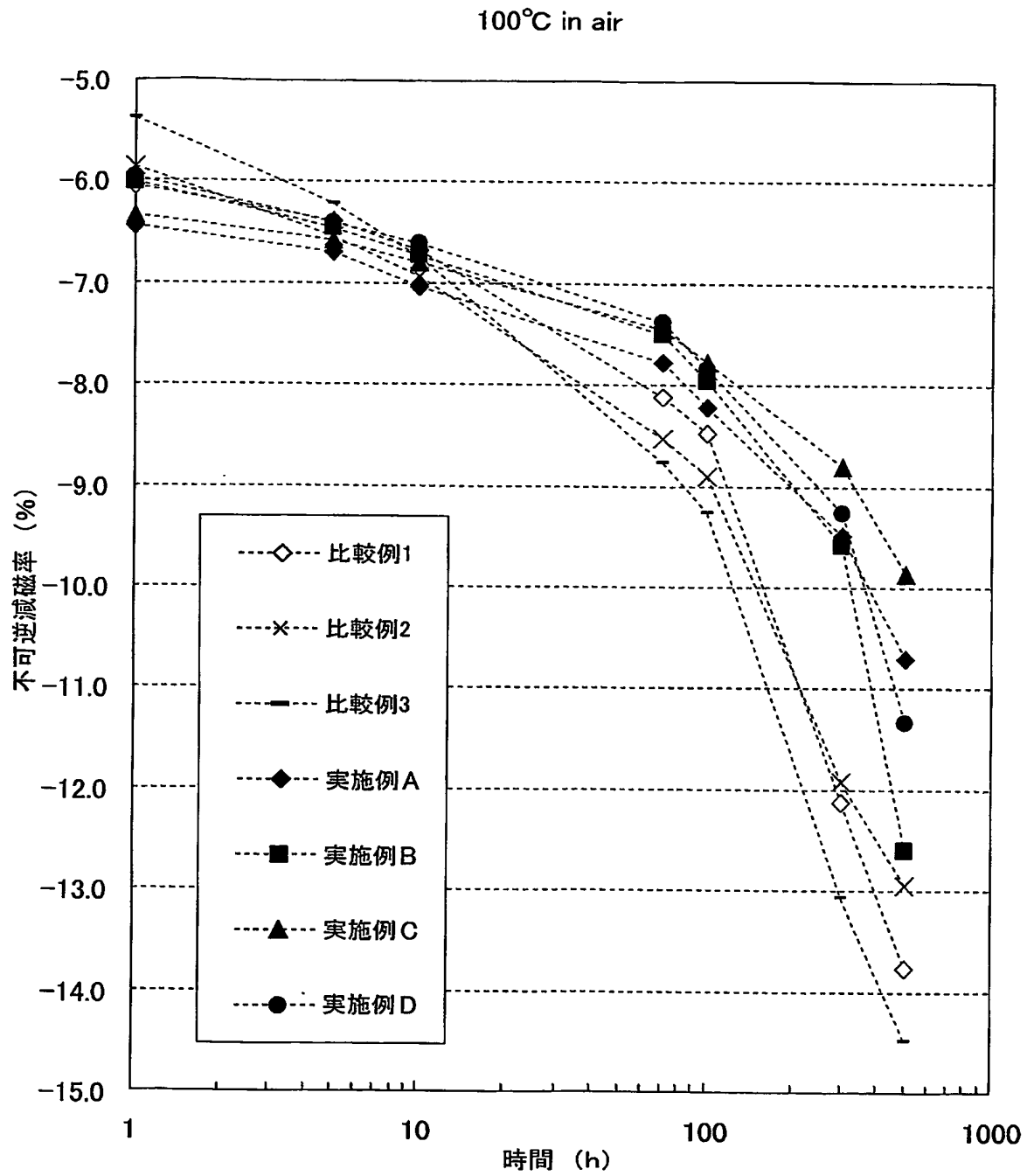
【図1】 実施例における、大気中100℃で500時間加熱する加熱試験による磁束劣化率（不可逆減磁率）の測定結果を示すグラフ。

【図2】 同、大気中150℃で100時間加熱する加熱試験における測定結果を示すグラフ。

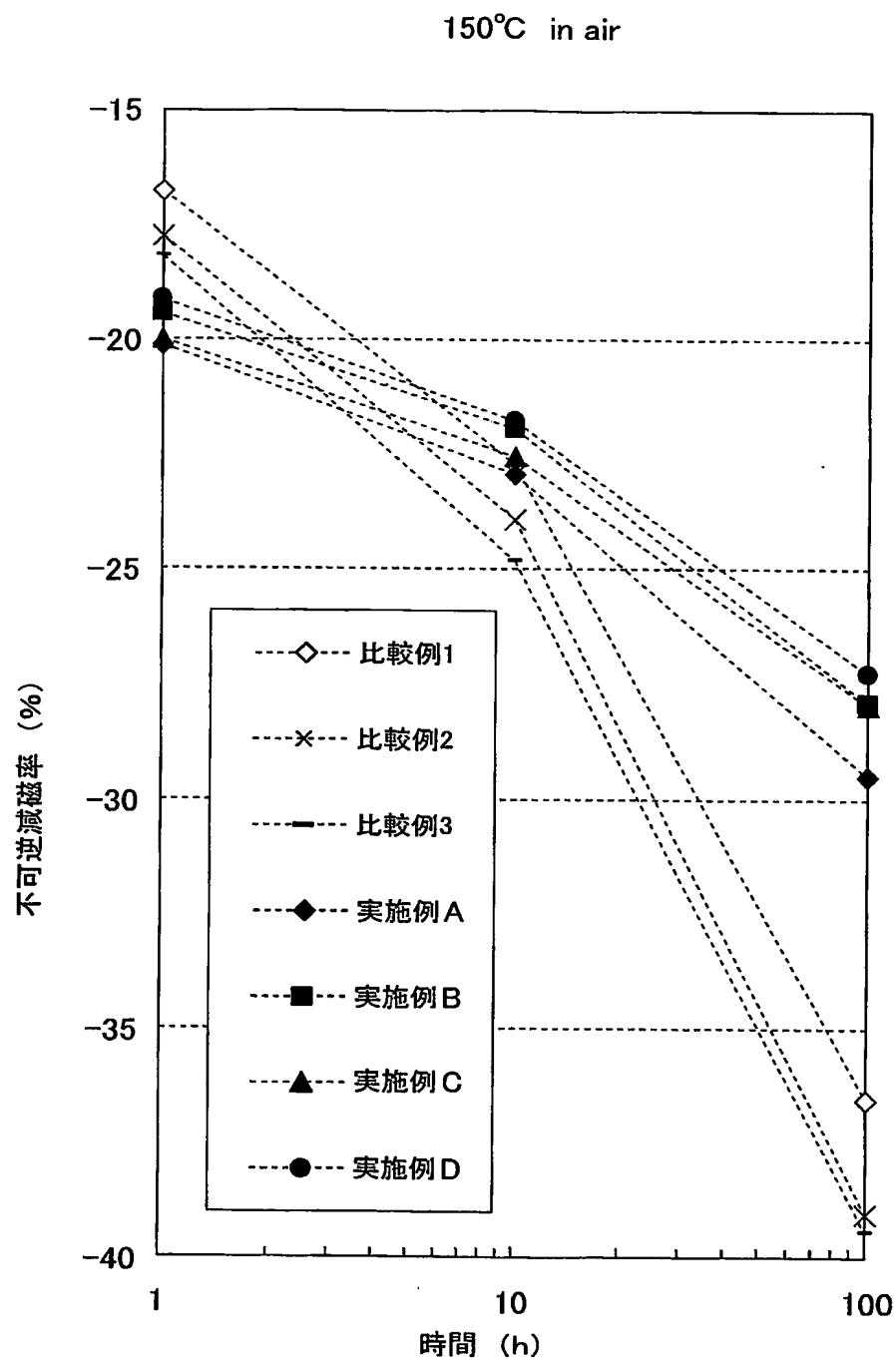
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 耐酸化性に優れるとともに高い磁気特性を示す希土類系ボンド磁石を製造するために有用な、耐酸化性希土類系磁石粉末およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の耐酸化性希土類系磁石粉末は、希土類系磁石粉末の表面に形成された1層以上の被膜を介して最表面に顔料を主たる構成成分とする被着層を有してなることを特徴とするものであり、その製造方法は、表面に1層以上の被膜を形成した希土類系磁石粉末と顔料含有処理液を混合した後、顔料含有処理液が最表面に付着した希土類系磁石粉末を乾燥することを特徴とするものである。

【選択図】 図1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-166056
受付番号	50300974237
書類名	特許願
担当官	小野寺 光子 1721
作成日	平成15年 6月12日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成15年 6月11日
【特許出願人】	
【識別番号】	000183417
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
【氏名又は名称】	住友特殊金属株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100087745
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場2丁目14番4号 八城ビル3階
【氏名又は名称】	清水 善▲廣▼
【選任した代理人】	
【識別番号】	100098545
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場2丁目14番4号 八城ビル3階
【氏名又は名称】	阿部 伸一
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106611
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場2丁目14番4号 八城ビル3階
【氏名又は名称】	辻田 幸史

次頁無

特願 2003-166056

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000183417]

1. 変更年月日

1990年 8月13日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

氏 名

住友特殊金属株式会社



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☒ OTHER:

Punch

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**